

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平11-45139

(43)【公開日】

平成11年(1999)2月16日

Public Availability

(43)【公開日】

平成11年(1999)2月16日

Technical

(54)【発明の名称】

キートップ部材製造用材料

(51)【国際特許分類第6版】

G06F 3/02 310

C08L 69/00

83/10

【FI】

G06F 3/02 310 F

C08L 69/00

83/10

【請求項の数】

5

【出願形態】

OL

【全頁数】

9

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11- 45139

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) February 16*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) February 16*

(54) [Title of Invention]

KEY TOP PART MATERIAL PRODUCTION MATERIAL

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

G06F 3/02 310

C08L 69/00

83/10

[FI]

G06F 3/02 31031

C08L 69/00

83/10

[Number of Claims]

5

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

9

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

JP1999045139A

1999-2-16

特願平9-294001

Japan Patent Application Hei 9- 294001

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成9年(1997)10月27日

1997 (1997) October 27*

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

(31) [Priority Application Number]

特願平9-141208

Japan Patent Application Hei 9- 141208

(32)【優先日】

(32) [Priority Date]

平9(1997)5月30日

1997 (1997) May 30 days

(33)【優先権主張国】

(33) [Priority Country]

日本(JP)

Japan (JP)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000183657

000183657

【氏名又は名称】

[Name]

出光石油化学株式会社

IDEMITSU PETROCHEMICAL CO. LTD. (DB
69-054-8953)

【住所又は居所】

[Address]

東京都港区芝五丁目6番1号

Tokyo Minato-ku Shiba 5-6-1

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

岡本 正哉

Okamoto Masaya

【住所又は居所】

[Address]

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 1 1

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

東平 正道

Tohei Masamichi

Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

【課題】

[Problems to be Solved by the Invention]

良好な流動性を有するため、成形時にクラックが発生しにくく、キートップ部材のような小さく薄

In order to possess satisfactory fluidity , when forming crack is difficult to occur, it seems like key top part material, small

肉の成形品の製造に好適なポリカーボネート樹脂組成物からなる材料を提供する。

【解決手段】

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含有してなるポリカーボネート系樹脂、さらには該ポリカーボネート系樹脂に離型剤を50~5000重量ppm添加した樹脂からなるものであり、かつ、該ポリカーボネート系樹脂中のポリオルガノシロキサンの含有量が0.1~10重量%であるもの、又はポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂(A)5~100重量%と、ポリオルガノシロキサンのブロックを含まない芳香族ポリカーボネート樹脂(B)95~0重量%からなる組成物、さらに該組成物に対して離型剤を50~5000重量ppm添加した組成物であって、ポリオルガノシロキサンの含有量が、上記樹脂(A)と樹脂(B)の合計に対して、0.1~10重量%であるものからなるキートップ部材製造用材料。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含有してなるポリカーボネート系樹脂からなるものであり、かつ、該ポリカーボネート系樹脂中のポリオルガノシロキサンの含有量が0.1~10重量%であるものからなるキートップ部材製造用材料。

【請求項 2】

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含有してなり、かつ、樹脂中のポリオルガノシロキサンの含有量が0.1~10重量%であるポリカーボネート系樹脂に離型剤を50~5000重量ppm添加したものからなるキートップ部材製造用材料。

【請求項 3】

ポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂(A)5~100重量%と、ポリオルガノシロキサンのブロックを含まない芳香族ポリカーボネート樹脂(B)95~0重量%からなる組成物であって、ポリオルガノシロキサンの含有量が、上記樹脂(A)と樹脂(B)の合計に対して、0.1~10重量%であるものからなるキートップ部材製造用材料。

【請求項 4】

material which consists of preferred polycarbonate resin composition in production of molded article of thin membrane is offered.

[Means to Solve the Problems]

Containing polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer , polycarbonate resin , which becomes furthermore mold release 50- 5000 weight ppm being something which consists of resin which is added in said polycarbonate resin , at same time, those where content of the polyorganosiloxane in said polycarbonate resin is 0.1 - 10 weight % . Or aromatic polycarbonate resin which includes block of polyorganosiloxane (A) 5 - 100 weight % and aromatic polycarbonate resin which does not include block of polyorganosiloxane (B) the composition , which consists of 95 - 0 weight % furthermore vis-a-vis said composition mold release 50 - 5000 weight ppm with composition which is added, content of polyorganosiloxane , above-mentioned resin (A) with vis-a-vis total of resin (B) , key top part material production material . which consists of those which are 0.1 - 10 weight %

[Claim(s)]

[Claim 1]

Containing polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer , being something which consists of polycarbonate resin which becomes, at same time, key top part material production material . which consists of those where content of polyorganosiloxane in said polycarbonate resin is 0.1 -10 weight %

[Claim 2]

Containing polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer , it becomes, at same time, in polycarbonate resin where content of polyorganosiloxane in resin is 0.1 - 10 weight % mold release 50 -5000 weight ppm key top part material production material . which consists of those which are added

[Claim 3]

aromatic polycarbonate resin which includes block of polyorganosiloxane (A) 5 - 100 weight % and aromatic polycarbonate resin which does not include block of polyorganosiloxane (B) with the composition which consists of 95 - 0 weight % , content of polyorganosiloxane , the key top part material production material . which consists of those which are 0.1 - 10 weight % above-mentioned resin (A) with vis-a-vis total of resin (B)

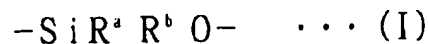
[Claim 4]

ポリオルガノシロキサンブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂(A)5~100重量%と、ポリオルガノシロキサンブロックを含まない芳香族ポリカーボネート樹脂(B)95~0重量%からなり、ポリオルガノシロキサンの含有量が、上記樹脂(A)と樹脂(B)の合計に対して、0.1~10重量%である組成物に、さらに該組成物に対して離型剤を50~5000重量ppm添加した組成物からなるキートップ部材製造用材料。

【請求項 5】

ポリオルガノシロキサンの繰返し単位が式(I)で表されるものである請求項 1~4 のいずれかに記載のキートップ部材製造用材料。

【化 1】



[R^a、R^b は炭素数 1~6 のアルキル基又はフェニル基であり、同じであっても異なるものであってもよい。]

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

さらに該組成物に対して離型剤を 50~5000 重量 ppm 添加した組成物 本発明は、キートップ部材製造用材料、即ち、電話機や電卓等の本体に設けられているキーボードスイッチにおいて、数字等が表示されているキーの被押圧部(キートップ)をなす部材の製造に用いられる材料に関するものであり、詳しくはポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂組成物からなるキートップ部材製造用材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐衝撃性、耐熱性等に優れたエンジニアリングプラスチックであるが、中でも透明性、耐熱性を活かして、電話や電卓のの本体に設けられているキーボードスイッチにおいて、数字等が表示されているキーの被押圧部(キートップ)をなす部材の製造用材料として用いられている。

【0003】

ところで、最近の携帯電話や PHS 等の普及ととも

aromatic polycarbonate resin which includes block of polyorganosiloxane (A) 5 - 100 weight % and aromatic polycarbonate resin which does not include block of polyorganosiloxane (B) it consists of 95 - 0 weight %, content of polyorganosiloxane, in composition which is 0.1 - 10 weight % above-mentioned resin (A) with vis-a-vis total of the resin (B), Furthermore vis-a-vis said composition mold release 50 - 5000 weight ppm key top part material production material . which consists of composition which is added

[Claim 5]

repeat unit of polyorganosiloxane being Formula (I), key top part material production material . which is stated in any of Claim 1 ~4 which is something which is displayed

[Chemical Formula 1]

{R^a, R^b with alkyl group or phenyl group of carbon number 1~6, being same, may be something which differs. }

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

Furthermore vis-a-vis said composition mold release 50 - 5000 weight ppm as for the composition this invention which is added, being something regarding material which is used for production of member which forms suffering push member (key top) of key where numeral etc is indicated in keyboard Switch which is provided in key top part material production material, namely telephone and electric calculator or other main body, Details are something regarding key top part material production material which consists of aromatic polycarbonate resin composition which includes block of polyorganosiloxane.

[0002]

[Prior Art]

polycarbonate resin is engineering plastics which is superior in transparency, impact resistance, heat resistance etc, but utilizing transparency, heat resistance even among them, it is used as production material of the member which forms suffering push member (key top) of key where numeral etc is indicated in keyboard Switch which is provided in main body of the telephone and electric calculator.

[0003]

By way, with recent portable telephone and PHS or other

もに、その小型化の要求が大きくなってきているが、本体の小型化に従ってキーボードスイッチも小さくする必要があり、キートップをなす部材も小さく、かつ薄肉化する必要がある。

かかる要求を満足するためには、用いる樹脂を該キートップ部材用に成形する際、金型への充填が迅速に行われなければならないことから、樹脂に高い流動性が必要となってくる。

【0004】

ポリカーボネート樹脂を該用途に用いる場合、流動性を向上させる方法として、成形温度を上げる方法があるが、この方法によると樹脂に焼けが生じるおそれがある。

また、分子量を低くすることにより流動性を向上させることも可能であるが、成形後、残存歪み除去等の目的でアニーリング処理を施す場合、樹脂にクラックが発生するおそれがある。

【0005】

このようにポリカーボネート樹脂の高流動化達成には困難があることから、ポリカーボネート樹脂を小さい、かつ薄肉の成形品の成形用に供するには、様々な問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、良好な流動性を有するため、成形時にクラックが発生しにくく、キートップ部材のような小さく薄肉の成形品の製造に好適なポリカーボネート樹脂組成物からなる材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題につき鋭意検討した結果、キートップ部材を製造するにあたり、特定のポリオルガノシロキサンブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂組成物、さらには離型剤を添加した組成物をその材料として用いることにより、前記目的を達成しうることを見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0008】

即ち、本発明は、

(1)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含有してなるポリカーボネート系樹脂からなるものであり、かつ、該ポリカーボネート

spread, demand for the miniaturization has become large, but following to miniaturization of main body, it is necessary also for keyboard Switch to make small, also member which forms key top is small thinning to do, at same time necessary.

In order to satisfy this request, when forming in one for said key top part material, fullness to die must be done resin which is used quickly from fact that, high fluidity becomes necessary in the resin.

【0004】

When polycarbonate resin is used for said application, there is a method which increases molding temperature fluidity as method which improves, but there is a possibility burning occurring in resin with this method.

In addition, by making molecular weight low flow property also it is possible to improve, but after forming, when annealing is administered with the objective of remains strain seeing removal or other, there is a possibility crack occurring in resin.

【0005】

this way from fact that it is difficult, polycarbonate resin it is small to high fluidizing achievement of polycarbonate resin, at same time too offer to one for formation of molded article of thin membrane, there was various problem.

【0006】

[Problems to be Solved by the Invention]

As for this invention, in order to possess satisfactory fluidity to occur, when forming crack is difficult, it seems like key top part material, small material which consists of preferred polycarbonate resin composition in production of molded article of thin membrane is offered makes objective.

【0007】

[Means to Solve the Problems]

these inventors when result of diligent investigation, key top part material is produced concerning above-mentioned problem, aromatic polycarbonate resin composition, which includes the block of specific polyorganosiloxane furthermore can achieve aforementioned objective composition which adds mold release as material by using, you discovered.

this invention is something which is completed on basis of this knowledge.

【0008】

Namely, as for this invention,

Containing (1) polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer, being something which consists of polycarbonate resin which becomes, at same time, key top part material

系樹脂中のポリオルガノシロキサン含有量が0.1~10重量%であるものからなるキートップ部材製造用材料、

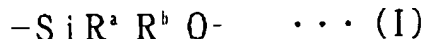
(2)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含有してなり、かつ、樹脂中のポリオルガノシロキサンの含有量が0.1~10重量%であるポリカーボネート系樹脂に離型剤を50~5000重量ppm添加したものからなるキートップ部材製造用材料。

(3)ポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂(A)5~100重量%と、ポリオルガノシロキサンのブロックを含まない芳香族ポリカーボネート樹脂(B)95~0重量%からなる組成物であって、ポリオルガノシロキサンの含有量が、上記樹脂(A)と樹脂(B)の合計に対して、0.1~10重量%であるものからなるキートップ部材製造用材料、及び(4)ポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂(A)5~100重量%と、ポリオルガノシロキサンのブロックを含まない芳香族ポリカーボネート樹脂(B)95~0重量%からなり、ポリオルガノシロキサンの含有量が、上記樹脂(A)と樹脂(B)の合計に対して、0.1~10重量%である組成物に、さらに該組成物に対して離型剤を50~5000重量ppm添加した組成物からなるキートップ部材製造用材料。

(5)ポリオルガノシロキサンの繰り返し単位が式(I)で表されるものである上記(1)~(4)のいずれかに記載のキートップ部材製造用材料を提供するものである。

[0009]

[化2]



[0010]

[R^a、R^bは炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基であり、同じであっても異なるものであってもよい。]

[0011]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、具体的に説明する。

(1)ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体

ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体とは、下記の(II)式で表されるポリオルガ

production material, which consists of those where content of polyorganosiloxane in said polycarbonate resin is 0.1 - 10 weight %

Containing (2) polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer, it becomes, at same time, in polycarbonate resin where content of polyorganosiloxane in resin is 0.1 - 10 weight % mold release 50 - 5000 weight ppm key top part material production material. which consists of those which are added

aromatic polycarbonate resin which includes block of (3) polyorganosiloxane (A) 5 - 100 weight % and aromatic polycarbonate resin which does not include block of polyorganosiloxane (B) with composition which consists of 95 - 0 weight %, content of polyorganosiloxane, the above-mentioned resin (A) with vis-a-vis total of resin (B), key top part material production material, which consists of those which are 0.1 - 10 weight % and aromatic polycarbonate resin which includes block of (4) polyorganosiloxane (A) 5 - 100 weight % and aromatic polycarbonate resin which does not include block of polyorganosiloxane (B) it consists of 95 - 0 weight %, content of polyorganosiloxane, in composition which is 0.1 - 10 weight % above-mentioned resin (A) with vis-a-vis total of resin (B), Furthermore vis-a-vis said composition mold release 50 - 5000 weight ppm key top part material production material. which consists of composition which is added

repeat unit of (5) polyorganosiloxane being Formula (I), description above which is something which is displayed (1) - it is something which offers key top part material production material which is stated in any of the (4).

[0009]

[Chemical Formula 2]

[0010]

{R^a, R^b with alkyl group or phenyl group of carbon number 1~6, being same, may be something which differs. }

[0011]

[Embodiment of the Invention]

Below, concerning embodiment of this invention, you explain concretely.

(1) polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer

polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer is block copolymer or graft copolymer of polyorganosiloxane which is

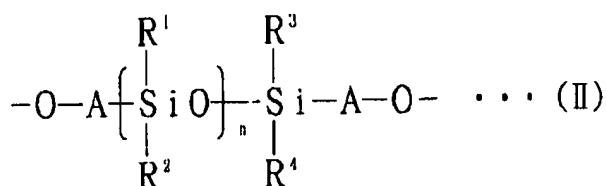
ノシロキサンと(III)式で表される繰り返し単位からなる芳香族ポリカーボネートとのブロック共重合体又はグラフト共重合体である。

[0012]

通常、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造においては、ポリカーボネートのホモポリマーも製造され、実質的には共重合体とホモポリカーボネートの混合品であるが、本発明においてはこれを、「ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体」又は「ポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂」と呼称することとする。

[0013]

[化 3]

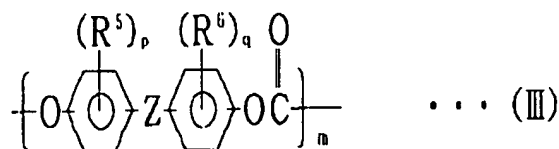


[0014]

[R¹~R⁴は炭素数 1~8 のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基など)又は炭素数 6~20、好ましくは 6~18 のアリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基など)を示す、それぞれ同じであっても異なるものであってもよい。A は脂肪族又は芳香族を含む二価の有機残基で例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基などや o-アリルフェノール残基、p-ビニルフェノール残基、オイゲノール残基、ビスフェノール A 残基などである。n は 1~60 である。]

[0015]

[化 4]



[0016]

[R⁵、R⁶ はハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、

displayed with below-mentioned Formula (II) and aromatic polycarbonate which consists of the repeat unit which is displayed with Formula (III).

[0012]

Usually, also homopolymer of polycarbonate is produced at time of producing polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer, substantially it is a mixture of copolymer and the homo polycarbonate, but regarding to this invention, this, "polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer" or "aromatic polycarbonate resin which includes block of polyorganosiloxane" with we name.

[0013]

[Chemical Formula 3]

[0014]

{R¹~R⁴ alkyl group of carbon number 1~8 (Such as for example methyl group, ethyl group, propyl group, n-butyl group, isobutyl group, amyl group, isoamyl group, hexyl group) or shows aryl group (Such as for example phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group) of the carbon number 6~20, preferably 6~18, being same respectively, it is possible to be something which differs. A with organic residue of divalent which includes aliphatic or the aromatic is for example methylene group, ethylene group, propylene group, butylene group, penta phosphorus group, hexylene group, ethylidene group, isopropylidene group, cyclopentylene group, cyclohexylene group, cyclopentylidene group, cyclohexylidene group etc and o-allyl phenol residue, p-vinyl phenol residue, eugenol residue, bisphenol A residue etc. n is 1 - 60. }

[0015]

[Chemical Formula 4]

[0016]

{R⁵, R⁶ alkyl group of halogen
(h l i b i f l i i d i

フッ素原子、沃素原子)炭素数 1~8 のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基など)又は炭素数 6~20、好ましくは 6~18 のアリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基など)を示し、それぞれ同じであっても異なってもよい。p、q は 0~4 である。Z は単結合、炭素数 1~20、好ましくは 2~18 のアルキレン基もしくはアルキリデン基(例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテリレン基、ヘキシレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基など)、炭素数 5~20 のシクロアルキレン基もしくはシクロアルキリデン基(例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基など)、アルキレンエステル基、アルキレンカルボニル基、-O-, -S-, -SO₂ -, 又は -CO- 結合で表される結合を示す。m は 1~150 である。]

ブロック共重合体には上記(II) 式、(III) 式の繰り返し単位をそれぞれ II、III と表したとき、III -II-III 型、III -II 型、II-III -II 型又はマルチブロック型等があるがいずれでもよい。

特に、生産の工程の簡略な III -II-III 型が好適に用いることができる。

耐衝撃性の点からは、シロキサン単位の繰り返し数 *n* が大きい程好ましいが *n* が 60 を超えると透明性が低下するおそれがあるので、通常、1~60 の範囲、好ましくは 5~40、より好ましくは 10~35 のものが、好適に用いられる。

【0017】

1 芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサンブロック共重合体(上記 III -II 型)

芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサンプロック共重合体(上記 III -II 型)の製造方法については、本出願人による特開平 7-292113 号公報に記載されている。

【0018】

具体的にはポリカーボネートオリゴマーと片末端封止ポリオルガノシロキサンを別個に製造し、それぞれポリカーボネートオリゴマー100 重量部に対して、片末端封止ポリオルガノシロキサンを 0.12~35 重量部の割合で有機溶媒に溶解させ、二価フェノールのアルカリ金属の水酸化物の水溶液や一価フェノールの末端停止剤を加え、さらに、触媒として通常ポリカーボネートの製造に用いられている第 3 級アミンや第 4 級アンモニウム塩などの触媒を用いて、界面重縮合反応することにより、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサンプロック共重合体を得ることが

atom (chlorine atom, bromine atom, fluorine atom, iodine atom) carbon number 1~8 (Such as for example methyl group, ethyl group, propyl group, *n*-butyl group, isobutyl group, amyl group, isoamyl group, hexyl group) or to show aryl group (Such as for example phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group) of carbon number 6~20, preferably 6~18, being same respectively and it is possible to differ. p, q is 0 - 4. Z alkylene group or alkylidene group of single bond, carbon number 1~20, preferably 2~18 (Such as for example methylene group, ethylene group, propylene group, butylene group, pentylene group, hexylene group, ethylidene group, isopropylidene group), cycloalkylene group or the cycloalkylidene group of carbon number 5~20 (Such as for example cyclopentylene group, cyclohexylene group, cyclopentylidene group, cyclohexylidene group), alkylene ester group, alkylene carbonyl group, -O-, -S-, -SO₂ -, or -CO- shows connection which is displayed with connection. m is 1 - 150. }

When above-mentioned Formula (II), II, III displaying repeat unit of Formula (III) respectively in block copolymer, there is a III -II-Type III, III -Type II, II-III -Type II or a multi block etc, but it is good whichever.

Especially, you can use for ideal simple III -II-Type III of step of production.

Extent where repeat number *n* of siloxane unit is large it is desirable from point of impact resistance, but when *n* exceeds 60, because there is a possibility transparency decreasing, usually, range 1 - 60, it can be for ideal those of preferably 5~40, more preferably 10~35.

【0017】

1 aromatic polycarbonate -polyorganosiloxane block copolymer (Above-mentioned III -Type II)

Concerning manufacturing method of aromatic polycarbonate -polyorganosiloxane block copolymer (Above-mentioned III -Type II), with this applicant it is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-292113 disclosure.

【0018】

Concretely to produce polycarbonate oligomer and single end-capped polyorganosiloxane separately, melting the single end-capped polyorganosiloxane in organic solvent at ratio of 0.12 - 35 parts by weight respectively vis-a-vis polycarbonate oligomer 100 parts by weight, making use of tertiary amine and quaternary ammonium salt or other catalyst which usually are used for production of polycarbonate including aqueous solution of hydroxide of alkali metal of bivalent phenol and end capping agent of monohydric phenol, furthermore, as catalyst, polycarbonate -polyorganosiloxane block copolymer can be acquired by interfacial polymerization doing.

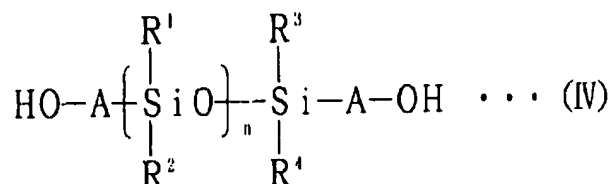
できる。

【0019】

(i) 片末端封止ポリオルガノシロキサン 1 モルに対し、一般式(V)で表されるハロホーマート基又はカルボン酸ハライド基等を有する化合物、すなわち変成剤を 0.1 モル以上 2 モル未満を反応させることにより、式(VI)で表される片末端封止変成ポリオルガノシロキサンを製造することができる。

【0020】

【化 5】

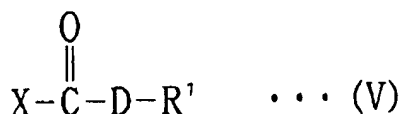


【0021】

〔R¹~R⁴ および A は上記式(II)と同じである。〕

【0022】

【化 6】

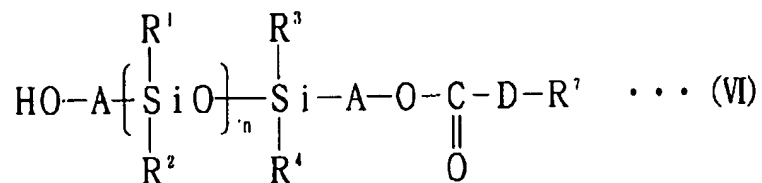


【0023】

〔X はハロゲン原子、D は単結合又は-O-結合を示す。R⁷ は炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 7~20 のアリールアルキル基で表される基を示す。〕

【0024】

【化 7】



【0025】

【0019】

compound, namely modifier which possesses haloformate group or carboxylic acid halide group etc which is displayed with General Formula (V) vis-a-vis both ends reactivity polyorganosiloxane 1mole which is displayed with below-mentioned Formula (IV) as representative manufacturing method of (i) single end-capped polyorganosiloxane, single end-capped modified polyorganosiloxane which is displayed under 0.1 mole or more 2mole with Formula (VI) by reacting, can be produced.

【0020】

[Chemical Formula 5]

【0021】

{R¹~R⁴ and A above Formula (II) with are same. }

【0022】

[Chemical Formula 6]

【0023】

{As for X as for halogen atom, D single bond or -O-connection is shown. R⁷ shows group which is displayed in arylalkyl basis of the alkyl group, carbon number 7~20 of carbon number 1~20. }

【0024】

[Chemical Formula 7]

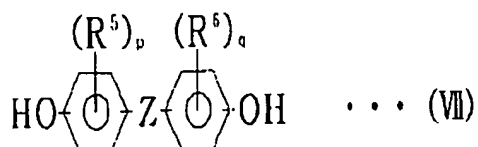
【0025】

[R¹~R⁴ および A は上記式(II)と同じであり、D および R⁷ は上記式(V)と同じである。]

(ii)ポリカーボネートオリゴマーの代表的な製造方法としては、下記一般式(VII)で表される二価フェノール 100 モルに対して、ホスゲン 110~150 モルの割合で塩化メチレンなどの溶剤中で、必要に応じてトリエチルアミン等の触媒を混合させて、反応させて得られる式(III)を有するポリカーボネートオリゴマーを得ることができる。

[0026]

[化 8]



[0027]

[R⁵, R⁶, Z, p, q は上記式(III)と同じである。]

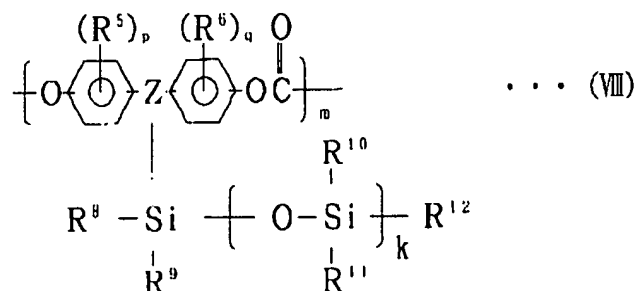
2 芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体

ポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂としては、ポリシロキサン繰り返し単位がグラフト重合したグラフト共重合体も挙げられる。

その代表的なポリマー構造は式(VIII)で表されるポリシロキサン部と式(III)で表される主繰り返し単位からなる。

[0028]

[化 9]



[0029]

[R⁵, R⁶, p, q は上記式(III)と同じである。Z は上記式(III)式中で示されるものの中、アルキレン基、アルキレンエステル基、アルキレンカルボニ

{As for R¹~R⁴ and A above Formula (II) with being same, as for D and R⁷ above Formula (V) with it is same. }

As representative manufacturing method of (ii) polycarbonate oligomer, in methylene chloride or other solvent, mixing according to need triethylamine or other catalyst at ratio of phosgene 110 ~ 150 mole vis-a-vis bivalent phenol 100 mole which is displayed with the below-mentioned General Formula (VII), reacting, it can acquire polycarbonate oligomer which possesses Formula (III) which is acquired.

[0026]

[Chemical Formula 8]

[0027]

{R⁵, R⁶, Z, p, q above Formula (III) with is same. }

2 aromatic polycarbonate -polyorganosiloxane graft copolymer

polysiloxane repeat unit can list also graft copolymer which graft polymerization is done as aromatic polycarbonate resin which includes block of polyorganosiloxane.

representative polymer structure consists of polysiloxane part which is displayed with Formula (VIII) and main repeat unit which is displayed with Formula (III).

[0028]

[Chemical Formula 9]

[0029]

{R⁵, R⁶, p, q above Formula (III) with is same. Z in those which are shown in above Formula (III), is alkylene group, alkylene ester group,

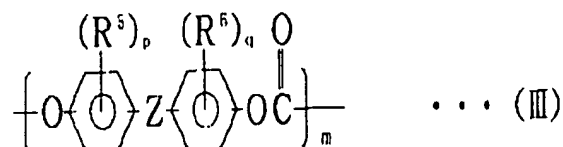
ル基である。 $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ はアルキル基またはアリール基である。 k は 0~1000 である。]

具体的にはポリシロキサン基がポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等である。

ポリシロキサンと反応する不飽和基を有する二価フェノールは 4-メチル-2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ペンテン、4-メチル-2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ペンテン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ペンテン、4,4'-ジヒドロキシカルコン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-アクリロイルタン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブテン-1-オンである。

【0030】

【化 10】



【0031】

[R^5, R^6, Z, p, q, m は上記式(III)と同じである。]

当該グラフト共重合体の製造については、特開平 7-165897 号公報に記載されている方法を用いることができる。

末端停止剤としては、1 価フェノールであればどのような構造のものでもよく、特に制限はない。

例えば、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、フェノール、p-tert-アミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-クレゾール、トリプロモフェノール、p-プロモフェノール、4-ヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられ、これらは単独で用いても 2 種以上併用してもよい。

【0032】

さらに、分岐剤を併用してもよい。

分岐剤として、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、1-[α -メチル- α' -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α', α'' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンフロログリン、トリメリット酸、イサチンビス(o-クレゾ

alkylene carbonyl group . $R^{⁸}, R^{⁹}, R^{¹⁰}, R^{¹¹}, R^{¹²}$

polysiloxane group is concretely poly dimethylsiloxane , poly diethyl siloxane , poly diphenyl siloxane , poly methylphenyl siloxane etc.

bivalent phenol which possesses unsaturated group which reacts with polysiloxane is 4-methyl -2, 4- bis (4 -hydroxyphenyl) - 1 -pentene , 4- methyl -2, 4- bis (4 -hydroxyphenyl) - 2 -pentene , 4, 4' -bis (4 -hydroxyphenyl) - 1 -pentene , 4, 4' -dihydroxy chalcone , 2, 2' -bis (4 -hydroxyphenyl) - 2 -acryloyl Tang , 1, 3- bis (4 -hydroxyphenyl) - 2-butene -1- on .

【0030】

【Chemical Formula 10】

【0031】

{ $R^{⁵}, R^{⁶}, Z, p, q, m$ above Formula (III) with is same. }

Concerning production of this said graft copolymer , method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-165897disclosure can be used.

As end capping agent , if it is a monovalent phenol , it is good with those of which kind of structure , there is not especially restriction.

You can list for example p- t- butylphenol , p- t- octylphenol , p- cumyl phenol , phenol , p- t- amyl phenol , p- nonylphenol , p- cresol , tribromo phenol , p- bromophenol , 4- hydroxy benzophenone , etc even when using with alone 2 kinds or more youare possible to jointly use these.

【0032】

Furthermore, it is possible to jointly use branching agent .

As branching agent , 1, 1 and 1 -tris (4 -hydroxyphenyl) ethane , ;al, the;al ' and the;al" -tris (4 -hydroxyphenyl) - 1, 3 and 5 -tri isopropyl benzene , 1- [;al -methyl -;al - (4' hydroxyphenyl) ethyl] - 4 - functional group compound whichsuch as [;al ' and;al ' -bis (4" -hydroxyphenyl) ethyl] benzene phloroglucinol , trimellitic acid , isatin bis (o-cresol)

ール)等官能基を 3 つ以上有する化合物が適している。

(2)ポリオルガノシロキサンブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂(A)

ポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂(A)とは、典型的なものとしては上記繰り返し単位(I)式を含むものであり、前記のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体も含まれる。

(3)ポリオルガノシロキサンのブロックを含まない芳香族ポリカーボネート樹脂

本発明では、上記のポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂(A)に、必要に応じて、ポリオルガノシロキサンのブロックを含まない芳香族ポリカーボネート(B)を混合して用いることができる。

[0033]

このポリオルガノシロキサンのブロックを含まない芳香族ポリカーボネート(B)は通常、前記式(III)と同じ繰り返し単位を有するものであり、2価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物とを界面重合法等公知の方法で反応させることにより容易に製造でき、原料、製法等において特に制限はない。

2価フェノールとしては、ハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等やそれらのハロゲン誘導体があげられ、中でも 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A)が適している。炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等のジアルキルカーボネートがあげられる。

[0034]

また、末端停止剤としては、1価フェノールであればどのような構造のものでもよく、特に制限はない。

例えば、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、フェノール、p-tert-アミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-クレゾール、トリブロモフェノール、p-ブロモフェノール

3 or more it possesses is suitable.

aromatic polycarbonate resin which includes block of (2) polyorganosiloxane (A)

aromatic polycarbonate resin which includes block of polyorganosiloxane (A) with, typical ones doing, above-mentioned repeat unit * it returns and being something which includes unit Formula (I), also aforementioned polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer is included.

aromatic polycarbonate resin which does not include block of (3) polyorganosiloxane

Mixing aromatic polycarbonate (B) which does not include block of according to need, polyorganosiloxane in aromatic polycarbonate resin (A) which includes block of above-mentioned polyorganosiloxane, you can use with this invention.

[0033]

aromatic polycarbonate (B) which does not include block of this polyorganosiloxane usually, aforementioned Formula (III) with it is something which possesses the same repeat unit, such as dihydric phenol reacting with method of known method and be able to produce phosgene or carbonate ester compound easily interfacial polymerization method by, there is not especially restriction in starting material, production method etc.

As dihydric phenol, hydroquinone, 4,4'-dihydroxy biphenyl, bis (4 -hydroxyphenyl) alkane, bis (4 -hydroxyphenyl) cycloalkane, bis (4 -hydroxyphenyl) oxide, bis (4 -hydroxyphenyl) sulfide, bis (4 -hydroxyphenyl) sulfone, bis (4 -hydroxyphenyl) ketone, 9,9-bis (4 -hydroxyphenyl) fluorene etc and it can increase those halogen derivative, 2,2-bis (4 -hydroxyphenyl) propane (bisphenol A) is suitable even among them. As carbonate ester compound, it can increase diphenyl carbonate or other diaryl carbonate, dimethyl carbonate, dimethyl carbonate or other dialkyl carbonate.)

[0034]

In addition, if it is a monovalent phenol as end capping agent, it is good with those of which kind of structure, there is not especially restriction.

You can list for example p- t- butylphenol, p- t- octylphenol, p- cumyl phenol, phenol, p- t- amyl phenol, p- nonylphenol, p- cresol, tribromo phenol, p- bromophenol, 4- hydroxy benzophenone, etc even when using with alone 2

ル、4-ヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられ、これらは単独で用いても 2 種以上併用してもよい。

[0035]

さらに、本発明の効果を損なわない範囲で分岐剤を併用してもよい。

分岐剤として、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、1-[α -メチル- α' -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α', α'' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンフロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(o-クレゾール)等官能基を 3 つ以上有する化合物が適している。

(4)キートップ部材の製造に供される材料

本発明におけるキートップ部材とは、図 1 にキーボードスイッチの概略断面図にて示すように、電話機や電卓等の本体に設けられているキーボードスイッチにおいて、数字等が表示されているキーの被押圧部(キートップ)をなす部材をいい、通常熱可塑性エラストマー等からなるキー本体(即ち、図 1 における押しボタン部材)上に接着され、その裏側には数字等が印刷されることのある透明の樹脂製ボタン状の部材である。

図 1 に示すようにキーボードスイッチにおいては、指(図示せず)によりキーの被押圧部(キートップ)を押すことにより、その力が押しボタン部材 2 に伝達され、短絡用接点部材 6 と導電端子部 5 とがつながり、それにより通電する仕組みになっている。

[0036]

キートップ部材の形状や厚みについては、用いられる電話機等のキーボードスイッチ部、とりわけキーの形状やデザインに応じて様々である。

かかるキートップ部材の製造には、上記の、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含有するポリカーボネート系樹脂からなるものであり、かつ、該ポリカーボネート系樹脂中のポリオルガノシロキサンの含有量が 0.1~10 重量%であるもの、又はポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂(A)5~100 重量%と、ポリオルガノシロキサンのブロックを含まない芳香族ポリカーボネート樹脂(B)95~0 重量%からなる組成物であって、ポリオルガノシロキサンの含有量が、上記樹脂(A)と樹脂(B)の合計に対して、0.1~10 重量%であるものが成形材料として供される。

kinds or more you are possible to jointly use these.

[0035]

Furthermore, it is possible to jointly use branching agent in range which does not impair effect of this invention.

As branching agent, 1, 1 and 1-tris (4-hydroxyphenyl) ethane, $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tris (4-hydroxyphenyl) - 1, 3 and 5-tri isopropyl benzene, 1- [α -methyl- α' -(4-hydroxyphenyl) ethyl] - 4 - functional group compound which such as [α, α' -bis (4-hydroxyphenyl) ethyl] benzene phloroglucinol, trimellitic acid, isatin bis (o-cresol) 3 or more it possesses is suitable.

material which is offered to production of (4) key top part material

key top part material in this invention, as in Figure 1 shown with conceptual cross section diagram of keyboard Switch, calls member which forms suffering push member (key top) of key where numeral etc is indicated in keyboard Switch which is provided in telephone and electric calculator or other main body, usually it glues on key main body (Namely, push button member in Figure 1) which consists of thermoplastic elastomer etc. It is a member of resin button of transparent which has times when the numeral etc is printed in back side.

As shown in Figure 1, power is transmitted by push button member 2 pushing suffering push member (key top) of key with finger (not shown) by regarding keyboard Switch, contact point material 6 for shunt and conduction terminal 5 is connected, has become mechanism which turns on electricity with that.

[0036]

Concerning geometry and thickness of key top part material, it is various telephone or other keyboard switch part, which is used especially according to geometry and design of key.

In production of this key top part material, being something which consists of polycarbonate resin which contains above-mentioned, polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer, at same time, those where content of polyorganosiloxane in said polycarbonate resin is 0.1 - 10 weight %. Or aromatic polycarbonate resin which includes block of polyorganosiloxane (A) 5 - 100 weight % and aromatic polycarbonate resin which does not include block of polyorganosiloxane (B) with composition which consists of 95 - 0 weight %, content of polyorganosiloxane, those which are 0.1 - 10 weight % above-mentioned resin (A) with vis-a-vis total of resin (B), is offered as molding material.

[0037]

さらには、上記のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を含有するポリカーボネート系樹脂に離型剤を 50~5000 重量 ppm、好ましくは 100~4000 重量 ppm、さらには 500~3500 重量 ppm 添加した樹脂や、上記のポリオルガノシロキサンのブロックを含む芳香族ポリカーボネート樹脂(A)5~100 重量%と、ポリオルガノシロキサンのブロックを含まない芳香族ポリカーボネート樹脂(B)95~0 重量%からなる組成物に対して離型剤を 50~5000 重量 ppm、好ましくは 100~4000 重量 ppm、さらには 500~3500 重量 ppm 添加した組成物が好適に用いられる。

該離型剤としては、特に制限なく、例えば、ステアリルアルコール、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールステアリン酸エステルのようなステアリン酸エステルや密ろう等が好ましく用いられる。

該離型剤が 5000 重量 ppm を超えると成形時に樹脂が焼けることがある。

離型剤は単品で用いてもよく、また複数組み合わせで用いてもよい。

このような離型剤を加えることにより、さらに製品におけるクラック発生を低減することができる。

[0038]

前記組成物は、混練機でブレンドしたものであっても、ドライブレンドでも差支えない。

上記のような組成物を用いる場合、該組成物中のポリオルガノシロキサン含有率は 0.1~10 重量%であり、好ましくは 0.3~8 重量%、より好ましくは 0.5~6 重量%である。

ポリオルガノシロキサン含有率が 0.1 重量%より小さいと耐衝撃性が低下し、キートップ部材にクラックが入るおそれがある。

10 重量%を超えると剛性が低下する。

[0039]

樹脂組成物の粘度平均分子量(Mv)は通常、10000~40000 であり、好ましくは 12000~30000 であり、より好ましくは 15000~25000 である。

粘度平均分子量(Mv)が 10000 より小さいと耐衝撃性が低下し、キートップ部材の成形時に割れる場合がある。

40000 を超えると流動性が低下し成形が困難に

[0037]

Furthermore, in polycarbonate resin which contains above-mentioned polycarbonate -polyorganosiloxane copolymer the mold release 50 - 5000 weight ppm , preferably 100~4000weight ppm , furthermore 500 - 3500 weight ppm aromatic polycarbonate resin which includes block of resin and above-mentioned polyorganosiloxane which are added (A) 5 - 100 weight % and, 50 - 5000 weight ppm , preferably 100~4000weight ppm , furthermore 500 - 3500 weight ppm composition which is added can use mold release for ideal aromatic polycarbonate resin which does not include block of polyorganosiloxane (B) vis-a-vis composition which consists of 95 - 0 weight %.

As said mold release , it can use stearic acid ester and dense wax etc like the for example stearyl alcohol , stearic acid monoglyceride , pentaerythritol stearic acid ester without especially restriction, desirably.

When said mold release exceeds 5000 weight ppm , when forming resin burns, is.

It is possible to use mold release with single article , in addition plural combining, to use it is possible.

By adding mold release a this way, furthermore cracking in product can be decreased.

[0038]

As for aforementioned composition , there is not an inconvenience with even when being something which blended with kneader , dry blend .

When as description above composition is used, polyorganosiloxane content in said composition with 0.1 - 10 weight % , is preferably 0.3~8weight % , more preferably 0.5~6weight %.

When polyorganosiloxane content is smaller than 0.1 weight % , impact resistance decreases, there is a possibility crack entering into key top part material.

When it exceeds 10 weight % , stiffness decreases.

[0039]

viscosity average molecular weight (Mv) of resin composition usually, with 10000 - 40000, with preferably 12000~30000, is more preferably 15000~25000.

When viscosity average molecular weight (Mv) is smaller than 10000, there are times when the impact resistance decreases, cracks when forming of key top part material.

When it exceeds 40000, fluidity decreases and there is a difficulty in forming

なるおそれがある。

【0040】

また、本発明の効果を損なわない範囲で各種添加剤、例えば、酸化防止剤、耐候剤、紫外線防止剤、着色剤等を配合しても差支えない。

(5) キートップ部材の製造方法

キートップ部材自体の成形は、特に制限はなく、一般的な方法を用いればよい。

例えば、通常の射出成形により接着されるべきキーの頭部の形のボタン状に成形すればよい。

とりわけ、該キートップ部材はさらに金型にインサートされ、通常熱可塑性エラストマーを射出することにより押しボタン部材をインサート成形する方法が好適に用いられることから、上記成形して得たキートップ部材は、数個のボタン状のものがフレームでつながった状態になっているのが好ましい。

該キーボードスイッチの好ましい製造方法として、特開平 08-17282 号公報に記載の方法を用いることができる。

【0041】

また、前記キートップ部材はインサート成形に供される前に、残存歪みを除去する目的でアニーリングを行ってもよい。

この場合、アニーリングの温度は 100~140 deg C が好ましく用いられる。

【0042】

【実施例】

以下、本発明の実施例及び比較例により、さらに詳しく説明する。

【製造例 1】PC オリゴマーの製造

400 リットルの 5% 水酸化ナトリウム水溶液に 60kg のビスフェノール A を溶解し、ビスフェノール A の水酸化ナトリウム水溶液を調製した。

次いで、室温に保持したこのビスフェノール A の水酸化ナトリウム水溶液を 138 リットル/時間の流量で、またメチレンクロライドを 69 リットル/時間の流量で、内径 10mm、管長 10m の管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンと並流して 10.7kg/時間の流量で吹き込み、3 時間連続的に反応させた。

ここで用いた管型反応器は二重管となっており、

possibility formation becoming difficult.

【0040】

In addition, combining various additives, for example antioxidant, antiweathering agent, ultraviolet light blocking agent, colorant etc in range which does not impair effect of this invention, there is not an inconvenience.

manufacturing method of (5) key top part material

As for formation of key top part material itself, there is not especially restriction and should have used general method.

If it should have formed in button of shape of head portion of the key which it should glue with for example conventional injection molding.

Especially, said key top part material furthermore insert is done in the die, by usually injection doing thermoplastic elastomer from fact that the method which push button member insert molding is done it is used for ideal, description above forming, as for key top part material which it acquires, it is desirable to become state where those of button of several are connected with frame.

method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 08-17282 disclosure as manufacturing method where said keyboard Switch is desirable, can be used.

【0041】

In addition, aforementioned key top part material before being offered to insert molding, may anneal with objective which removes remains strain seeing.

In case of this, temperature of annealing is desirably used 100 -140 deg C.

【0042】

【Working Example(s)】

Below, with Working Example and Comparative Example of this invention, furthermore you explain in detail.

Production of {Production Example 1} PC oligomer

bisphenol A of 60 kg was melted in 5% sodium hydroxide water solution of 400 liter, sodium hydroxide water solution of bisphenol A was manufactured.

Next, sodium hydroxide water solution of this bisphenol A which is kept in room temperature with flow of 138 liter/hr, in addition with flow of 69 liter/hr, it introduced methylene chloride into tubular reactor of inner diameter 10mm, tube length 10m through orifice plate, laminar flow did phosgene in this and reacted to recording and 3 hours continuous with flow of 10.7 kg/hr.

tubular reactor which is used here had become duplex tube, i j k d i i i d d i h f

り、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を 25 deg C に保った。

また、排出液の pH は 10~11 を示すように調整した。

このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離除去し、メチレンクロライド相 (220 リットル) を採取し、目的の PC オリゴマーを得た。

〔製造例 2〕反応性ポリジメチルシロキサン (PDMS) の合成

1483g のオクタメチルシクロテトラシロキサン、96g の 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び 35g の 86%硫酸を混ぜ、室温で 17 時間攪拌した。

その後オイル相を分離し、25g の炭酸水素ナトリウムを加え 1 時間攪拌した。

ろ過し、150 deg C、3torr で真空蒸留し、低沸点物を除いた。

〔0043〕

60g の 2-アリルフェノールと 0.0014g の塩化白金-アルコラート錯体としてのプラチナとの混合物に、294g の上記で得られたオイルを 90 deg C の温度で添加した。

この混合物を 90~115 deg C の温度に保ちながら 3 時間攪拌した。

生成物を塩化メチレンで抽出し、80%の水性メタノールで 3 回洗浄し、過剰の 2-アリルフェノールを除いた。

その生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で 115 deg C の温度まで溶剤を留去した。

〔0044〕

得られた末端フェノール PDMS は NMR の測定により、ジメチルシラノキシ単位のくりかえしは 30 であった。

〔製造例 3-1〕PC-PDMS 共重合体 A の製造

製造例 2 で得た反応性 PDMS48g をメチレンクロライド 2 リットルに溶解させ、製造例 1 で得た PC オリゴマー 10 リットルと混合した。

そこへ、水酸化ナトリウム 26g を水 1 リットルに溶解させたものとトリエチルアミン 5.7cc を加え 500rpm で室温にて 1 時間攪拌した。

その後、5.2wt%の水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルにビスフェノール A600 を溶解させたもの、

in jacketed portion maintained discharge temperature of reaction mixture at 25 deg C through cooling water .

In addition, as shown 10 - 11, it manufactured pH of discharged liquid .

separation and removal it did aqueous phase by standing doing reaction mixture which itacquires this way, methylene chloride phase (220 liter) recovered, acquired PC oligomer of objective .

Synthesis of {Production Example 2 } reactivity poly dimethylsiloxane (PDMS)

octamethylcyclotetrasiloxane , 96g of 1483 g 1, 1, 3 and 3 -tetramethyl disiloxane and it mixed 86% sulfuric acid of 35 g, 17 hours agitated with room temperature .

After that it separated oil phase , 1 hour it agitated including the sodium hydrogen carbonate of 25 g.

It filtered, vacuum distillation did with 150 deg C, 3torr , excluded low boiling substance .

〔0043〕

In blend of platina 60 g 2 -allyl phenol and as platinum chloride -al * Ra jp7 complex of 0 _{0.0014}, oil which is acquired at description above of 294 g was added with temperature of 90 deg C.

While maintaining this blend at temperature of 90 - 115 deg C, 3 hours itagitated.

It extracted product with methylene chloride , thrice washed with 80%aqueous methanol , excess excluded 2 -allyl phenol .

product was dried with anhydrous sodium sulfate , in vacuum solvent was removed to temperature of 115 deg C.

〔0044〕

As for end phenol PDMS which it acquires repetition of dimethyl silano oxy unit 30 was with measurement of nmr .

Production of {Production Example 3- 1 } PC -PDMS copolymer A

Melting reactive PDMS 48g which is acquired with Production Example 2 in methylene chloride 2liter , it mixed with PC oligomer 10liter which it acquires with Production Example 1.

With 500 rpm 1 hour it agitated with room temperature to there, including thing and triethylamine 5.7cc which melt sodium hydroxide 26g in water 1 liter .

After that, those which melt bisphenol A 600 in sodium hydroxide water solution 5liter of 5.2 wt% . With 500 rpm 1

メチレンクロライド 8 リットル及び p-tert-ブチルフェノール 100g を加え 500rpm で室温にて 1 時間攪拌した。

その後、メチレンクロライド 5 リットル及び水 5 リットルを加え、500rpm で常温にて 10 分間攪拌した。

攪拌停止後、静置分離し、有機相を得た。

有機相を 0.03 規定の水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルでアルカリ洗、0.2 規定の塩酸 5 リットルで酸洗及び水 5 リットルで水洗(2 回)を順次行ない、メチレンクロライドを除去し、フレーク状の PC-PDMS 共重合体を得た。

[製造例 3-2]PC-PDMS 共重合体 B の製造

製造例 3-1 において、反応性 PDMS48g を 100g に、p-tert-ブチルフェノール 100g を 108g に変えた他は製造例 3-1 と同様に行なった。

[製造例 4]ポリカーボネート樹脂 C の製造

製造例 1 で得られた PC オリゴマー 10.0 リットルに p-tert-ブチルフェノール 92.6g を溶解させた。

そこへメチレンクロライド 8 リットル、ビスフェノール A の水酸化ナトリウム水溶液(ビスフェノール A:800g、NaOH:420g、水:6.55 リットル)及びトリエチルアミン 1.17cc を加え、500rpm で常温にて 1 時間攪拌した。

[0045]

その後、メチレンクロライド 5 リットル及び水 5 リットルを加え、500rpm で常温にて 10 分間攪拌した。

攪拌停止後、静置分離し、有機相を得た。

有機相を 0.03 規定の水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルでアルカリ洗、0.2 規定の塩酸 5 リットルで酸洗及び水 5 リットルで水洗(2 回)を順次行ない、メチレンクロライドを除去し、フレーク状のポリカーボネートを得た。

[製造例 5]ポリカーボネート樹脂 D

ポリカーボネート樹脂 D として、市販のポリカーボネート(出光石油化学社製、商品名:タフロン FN200A、粘度平均分子量:21000)を用いた。

[0046]

製造例 3~5 で得られた PC-PDMS 共重合体及びポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(Mv)

hour it agitated with room temperature including methylene chloride 8liter and p- t- butylphenol 100g.

After that, with 500 rpm 10 min it agitated with ambient temperature including methylene chloride 5liter and water 5 liter .

After churning stop, static separation it did, acquired organic phase .

organic phase with sodium hydroxide water solution 5liter of 0.03 rule alkali washing, with hydrochloric acid 5liter of 0.2 normal water wash (twice) sequential was done with acid wash and thewater 5 liter , methylene chloride was removed, PC -PDMS copolymer of flake wasacquired.

Production of {Production Example 3- 2 } PC -PDMS copolymer B

In Production Example 3- 1, reactive PDMS 48g in 100 g, it did besides p- t- butylphenol 100g waschanged into 108 g in same way as Production Example 3- 1.

Production of {Production Example 4 } polycarbonate resin C

p- t- butylphenol 92.6g was melted in PC oligomer 10.0liter which is acquired with Production Example 1.

Including sodium hydroxide water solution of methylene chloride 8liter , bisphenol A (bisphenol A :800g, NaOH:420g, water: 6.55 liter) and triethylamine 1.17cc to there, with 500 rpm 1 hour it agitated with ambient temperature .

[0045]

After that, with 500 rpm 10 min it agitated with ambient temperature including methylene chloride 5liter and water 5 liter .

After churning stop, static separation it did, acquired organic phase .

organic phase with sodium hydroxide water solution 5liter of 0.03 rule alkali washing, with hydrochloric acid 5liter of 0.2 normal water wash (twice) sequential was done with acid wash and thewater 5 liter , methylene chloride was removed, polycarbonate of flake wasacquired.

{Production Example 5 } polycarbonate resin D

As polycarbonate resin D, commercial polycarbonate (Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953) supplied , tradename :Toughlon FN200A, viscosity average molecular weight :21000) was used.

[0046]

viscosity average molecular weight of PC -PDMS copolymer and polycarbonate resin which are acquired with Production

及び PDMS 含有率を表 1 に示す。

【0047】

【表 1】

	粘度平均分子量 Mv	PDMS含有率 wt %
PC-PDMS共重合体A	17000	1.0
B	16000	2.0
ポリカーボネート樹脂 C	18000	0
D	21000	0

【0048】

PDMS 含有率:PDMS 含有率は ¹HNMR で 1.7ppmに見られるビスフェノール A のイソプロピルのメチル基のピークと 0.2ppm に見られるジメチルシロキサン のメチル基のピークの強度比で求めた。

Mv:ウベローデ型粘度管にて、20 deg C における塩化メチレン溶液の極限粘度[η]を測定し、次の関係式により計算した。

【0049】

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \cdot Mv^{0.83}$$

〔実施例 1~4、比較例 1~2〕得られた PC-PDMS 共重合体及びポリカーボネート樹脂を表 2 に示す割合でドライブレンドし、280 deg C で押出し、ペレット化した。

酸化防止剤として、トリス(ノニルフェニル)フォスファイトを 200ppm 配合した。

【0050】

実施例 4 及び比較例 2 については、さらに離型剤として、ステアリルアルコール 1400ppm 及びステアリン酸モノグリセライド 600ppm を配合した。

【0051】

【表 2】

Example 3~5 (Mv) and PDMS content is shown in Table 1 .

[0047]

[Table 1]

[0048]

PDMS content :PDMS content is sought with peak of methyl group of isopropyl of the bisphenol A which with ¹HNMR is seen in 1.7 ppm and intensity ratio of the peak of methyl group of dimethylsiloxane which is seen in 0.2 ppm .

With Mv:Ubbelohde viscometer tube , it measured intrinsic viscosity [η] of methylene chloride solution in 20 deg C, itcalculated with following relationship .

[0049]

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \cdot Mv^{0.83}$$

{Working Example 1~4, Comparative Example 1~2 } dry blend it did at ratio which shows PC -PDMS copolymer and the polycarbonate resin which are acquired in Table 2 extrusion , pelletizing did with 280 deg C.

As antioxidant , tris (nonyl phenyl) phosphite 200 ppm was combined.

[0050]

Concerning Working Example 4 and Comparative Example 2, stearyl alcohol 1400ppm and stearic acid monoglyceride 600ppm werecombined furthermore as mold release .

[0051]

[Table 2]

	PC-PDMS共重合体		ポリカーボネート		樹脂組成物	
	種 類	配合量 wt %	種 類	配合量 wt %	粘度平均分子量 Mv	PDMS含有率 wt %
実施例 1	A	100	—	—	17000	1.0
2	B	100			16000	2.0
3	B	50	C	50	17000	1.0
4	A	50	D	50	19000	0.5
比較例 1	—	—	C	100	18000	0
2	—	—	C	67	19000	0
			D	33		

【0052】

そのペレットを用いて、310 deg C で射出成形することによりキートップ部材を得た。

成形後、125 deg C で3時間アニーリング処理を行った。

その後、印刷を施したのち、ポリエステル系エラストマーを用いてインサート成形を行うことにより前記キートップ部材がキーの頭部に接着されたキーボードスイッチを得た。

該キーボードスイッチにおけるキートップについて、そのクラックの有無を目視にて観察した。

100 個評価し、不良率を算出した。

【0053】

結果を表 3 に示す。

【0054】

【表 3】

【0052】

key top part material was acquired making use of pellet , by injection molding doing with 310 deg C.

After forming, 3 hours annealing were done with 125 deg C.

After that, after administering printing, keyboard Switch where theaforementioned key top part material glues in head portion of key by doing insert molding making use of polyester elastomer was acquired.

presence or absence of crack was observed with visual concerning the key top in said keyboard Switch .

100 evaluation it did, calculated fail ratio .

【0053】

Result is shown in Table 3 .

【0054】

【Table 3】

	不良率 (%)
実施例 1	3
2	2
3	3
4	0
比較例 1	12
2	11

【0055】

【発明の効果】

本発明によれば、良好な流動性を有するため、成形時にクラックが発生しにくく、キートップ部材のような小さく薄肉の成形品の製造に好適なポリカーボネート樹脂組成物からなる材料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

キーボードスイッチにおけるキー部の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1
キートップ部材
- 2
押しボタン部材
- 3
基板
- 4
カバー部材
- 5
導電端子部
- 6
短絡用接点部材

Drawings

【図1】

[0055]

[Effects of the Invention]

According to this invention, in order to possess satisfactory flow property, when forming crack is difficult to occur, it seems like key top part material, small material which consists of preferred polycarbonate resin composition in production of molded article of thin membrane is offered.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a conceptual cross section diagram of key part in keyboard Switch.

[Explanation of Symbols in Drawings]

- 1
key top part material
- 2
push button member
- 3
substrate
- 4
cover member
- 5
conduction terminal
- 6
contact point material for shunt

[Figure 1]

